Phenylfluoren.

Mit einem Anhang:

Über die Kondensation von Benzaldehyd und Toluol mittels konzentrierter Schwefelsäure.

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 8. Juli 1903 von

Alfred Kliegl

aus München.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1

1903.

Phenylfluoren.

Mit einem Anhang:

Über die Kondensation von Benzaldehyd und Toluol mittels konzentrierter Schwefelsäure.

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 8. Juli 1903 von

Alfred Kliegl

aus München.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1

1903.

Meiner lieben Mutter gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552320_0183

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Professor Dr. A. v. Baeyer, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung vorliegende Arbeit entstand, auch an dieser Stelle den herzlichsten Dank auszusprechen.

Inhaltsübersicht.

Seite

Theoretischer Teil 9
Experimenteller Teil 24
Phenylfluoren 24
Phenylfluorenol 26
Phenylbromfluoren 29
Azetat des Phenylfluorenol 30
Oxydiphenylfluoren 31
Diphenylfluorenäther 32
Phenylchlorfluoren 33
Phenylamidophenylfluoren 34
Phenylfluorenkalium 35
Benzylphenylfluoren 35
Phenyl-2-nitrofluoren 36
o-Benzoyl-p-nitrobenzoesäure 38
Methylester der o-Benzoyl-p-nitrobenzoesäure 38
2-Nitroantrachinon 39
o-Benzoyl-p-amidobenzoesäure 40
o-Benzoyl-p-oxybenzoesäure 41
Trinitrophenylfluoren 42
Tetranitrophenylfluoren 43
Anhang: Über die Kondensation von Benzaldehyd und Toluol mittels konzentrierter Schwefelsäure 45
p-Ditolylphenylmethan 48
p-Ditolylphenylkarbinol 49

Abkürzungen.

A. = Liebigs Annalen der Chemie.
A. ch. = Annales de chimie et de physique.
B. = Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Bl. = Bulletin de la société chimique de Paris.
C. r. = Comptes rendus des séances de l'Académie des scienses.
J. r. = Journal der russischen chemischen Gesellschaft.

Theoretischer Teil.

Im Jahre 1872 beobachteten Aug. Kekulé und A. Franchimont bei der Darstellung von Benzophenon durch Destillation von benzoesaurem Kalk die Entstehung zweier Nebenprodukte, von denen sich das eine als Antrachinon, das andere als ein bei 145° schmelzender Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{19}H_{14}$ erwies.[1]) Kurze Zeit darauf erhielt Arno Behr[2]) denselben Körper mit etwas besserer Ausbeute bei der Destillation von benzoesaurem Baryt gleichzeitig mit einem bedeutend niedriger (bei 83—85°) schmelzenden Kohlenwasserstoff, der, nach Behrs Beschreibung zu schliefsen, wohl verunreinigtes Triphenylmethan gewesen sein dürfte. Zwei Bromierungsversuche Behrs brachten über die Konstitution des nach ihm bei 144—146° schmelzenden Kohlenwasserstoffs keine Klarheit; seine Mutmafsung, es liege hier Tetraphenylmethan vor, erwies sich in der Folge als durchaus unrichtig. Zwei Jahre später begegnete derselbe Kohlenwasserstoff W. Hemilian[3]), der ihn durch Destillation von Triphenylchlormethan erhielt. Hemilian sprach dem (bei 138° schmelzenden) Kohlenwasserstoff wie Kekulé und Franchimont die Formel $C_{19}H_{14}$ zu und glaubte, in ihm Diphenylphenylenmethan erhalten zu haben. Indes veranlafste ihn die Beobachtung, dafs das durch Kondensation von Fluorenalkohol und Benzol mittels P_2O_5 dargestellte Diphenylenphenylmethan (Sm. 145,5°)[4]) mit dem durch Destillation von Triphenylchlormethan gewonnenen Kohlenwasserstoff die gröfste Ähnlichkeit zeigt, die Untersuchung über letzteren zum Zwecke

1) B. 5, 910 (1872).
2) B. 5, 971 (1872).
3) B. 7, 1208 (1874).
4) B. 11, 202 (1878).

der sicheren Konstitutionsermittlung nochmals aufzunehmen: Durch Oxydation desselben mittels Kaliumbichromat und Schwefelsäure zu Kohlensäure und o-Benzoylbenzoesäure [1]) gelang es ihm, die Identität beider Kohlenwasserstoffe einwandsfrei nachzuweisen. Den Schmelzpunkt des aus Triphenylchlormethan erhaltenen Diphenylenphenylmethans [2]) hatten schon kurz vorher E. und O. Fischer auf 145—146° berichtigt; sie stellten dabei auch fest, dafs das Destillat von Triphenylchlormethan kein einheitliches ist, vielmehr aus einem Gemenge von Phenylfluoren mit Triphenylmethan besteht [3]). Dagegen will Schwarz [4]) durch Destillation von Triphenylbrommethan glatt Phenylfluoren erhalten haben. Ferner fand Miller [5]) den Kohlenwasserstoff unter den Destillationsprodukten von phtalsaurem Kalzium, und endlich wurde er noch von R. Meyer und H. Hoffmeyer [6]) durch Destillation von Hydrofluoransäure mit Baryt oder Natronkalk, sowie auch durch Destillation von Fluoran mit Natronkalk und Zinkstaub gewonnen [7]).

Es mag wohl auf den ersten Blick verwunderlich erscheinen, dafs Phenylfluoren, obwohl es nun bereits seit über 30 Jahre bekannt ist und in dieser Zeit mehrmals verschiedenen Forschern bei ihren Arbeiten begegnete, bis jetzt noch keiner näheren Untersuchung unterzogen wurde: Behr hat durch Bromierung des Kohlenwasserstoffes ein Dibromid und ein Tribromid erhalten [8]), deren Zusammensetzung [9]) übrigens meines Erachtens noch nicht einwandsfrei festgestellt ist. Hemilian hat, wie schon oben erwähnt, den Kohlenwasserstoff zu o-Benzoylbenzoesäure oxydiert [10]); Schwarz bemühte sich vergebens, ein kristallisiertes Nitroderivat zu erhalten und konnte nur konstatieren, dafs das Nitrierungsprodukt des Kohlenwasserstoffs mit alkoholischem Kali eine intensiv grünblaue, unbeständige Färbung gibt [11]); und endlich wurde noch festgestellt [12]), dafs der Kohlenwasserstoff kein Pikrat

---

1) B. 11, 837 (1878).

2) Ich werde dafür in der Folge den bezeichnenderen und handlicheren Namen Phenylfluoren gebrauchen.

3) B. 11, 613 (1878).

4) B. 14, 1522 (1881) — vgl. dazu auch E. u. O. Fischer B. 14, 1943 (1881).

5) J. r. 11, 259.

6) B. 25, 2121 (1892).

7) Über die Bildung Phenylfluorens aus Triphenylmethankalium s. S. 20—21.

8) B. 5, 971 (1872).

9) Beilstein gibt ihnen die Formeln $C_{19}H_{12}Br_2$ und $C_{19}H_{11}Br_3$ II, 293.

10) B. 11, 837 (1878).

11) B. 14, 1522 (1881).

12) Beilstein II, 293.

liefert und durch Natriumamalgam oder Jodwasserstoffsäure und Phosphor keinerlei Reduktion erleidet[1]).

Der Grund, warum Phenylfluoren bisher nur so geringer Beachtung gewürdigt worden war, liegt wohl darin, dafs die Methoden, welche zu seiner Darstellung dienten, alle mehr oder weniger schlechte Ausbeuten lieferten, den Kohlenwasserstoff gemengt mit anderen Reaktionsprodukten ergaben, kurz die Gewinnung gröfserer Mengen von Untersuchungsmaterial aufserordentlich mühsam machten: Bei der Destillation von benzoesaurem Kalk oder Baryt, oder von phtalsaurem Kalzium tritt, wie gesagt, Phenylfluoren nur als Nebenprodukt, gemengt mit anderen Körpern auf. Bei der Kondensation von Fluorenol und Benzol mittels P_2O_5 entstehen nach Hemilian noch „bedeutende Quantitäten harziger Produkte“[2]); dafür, dafs die Ausbeute keine gute ist, spricht auch sehr beredt der Umstand, dafs Hemilian auf das Studium der Derivate „aus Mangel an Material“ verzichten mufste.[3]) Dafs die Reaktion bei der Destillation von Triphenylchlormethan keine einfache ist und dabei neben Phenylfluoren noch sehr beträchtliche Mengen Triphenylmethan entstehen, darauf wurde bereits oben hingewiesen. E. und O. Fischer[4]) vertreten sogar die Ansicht, dafs die Entstehung von Phenylfluoren bei der Destillation von Triphenylchlormethan nur durch eine Verunreinigung des Materials durch Triphenylkarbinol möglich sei. Reines Triphenylchlormethan liefere nur Triphenylmethan als Destillationsprodukt, die Ausbeute an Phenylfluoren sei um so gröfser, je mehr Triphenylkarbinol dem Chlorid beigemengt sei, und bei Anwendung „gleicher“[5]) Mengen endlich werde die Bildung von Triphenylmethan ganz vermieden. Nachdem durch M. Gombergs Synthese des Triphenylchlormethan[6]) aus Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Aluminiumchlorid dieses sowohl wie auch Triphenylkarbinol so leicht zugänglich geworden ist, wäre es ja nun ein leichtes gewesen, beliebig grofse Mengen Materials nach dieser Angabe E. und O. Fischers zu gewinnen, — wenn sie sich eben nicht zu meinem grofsen Bedauern als unrichtig erwiesen hätte. Ich wenigstens erhielt auch bei Anwendung äquimolekularer

---

1) Über die von dem vermeintlichen Diphenylphenylenmethan dargestellten Derivate siehe S. 21—22.

2) B. 11, 204 (1878).

3) B. 11, 203 (1878).

4) A. 194, 259 (1878).

5) Soll wohl heifsen: äquimolekularer.

6) B. 33, 3144 u. f. (1900).

Mengen von Triphenylchlormethan und Triphenylkarbinol stets so beträchtliche Quantitäten Triphenylmethan, dafs dieser Weg zur Darstellung des Kohlenwasserstoffs in gröfserer Menge ebenfalls als ungeeignet erachtet werden mufste. Dies trug nicht dazu bei, die Angabe von Schwarz[1]), nach welcher Triphenylbrommethan bei der Destillation glatt Phenylfluoren geben soll, sehr glaubwürdig erscheinen zu lassen; ohne dieselbe auf ihre Richtigkeit geprüft zu haben, machte ich mich daher sogleich selbst auf die Suche nach einer besseren Darstellungsmethode.

Meine Versuche, von Triphenylmethanderivaten ausgehend zu Phenylfluoren zu gelangen, waren lange Zeit vergebliche. Sie waren im wesentlichen alle darauf gerichtet, aus Triphenylchlormethan Salzsäure oder aus Triphenylkarbinol Wasser abzuspalten. Dabei wurde teils nur Triphenylmethan erhalten, so bei der Destillation äquimolekularer Mengen von Triphenylchlormethan und wasserfreiem Natriumacetat, teils Gemenge von Triphenylmethan mit Phenylfluoren, so bei der Destillation von Triphenylcarbinol mit Chlorzink. Auch alle Bemühungen zu dem Triphenylmethyloxyd $C_{19}H_{15}—O—C_{19}H_{15}$ zu gelangen, aus dem durch weitere Abspaltung eines Moleküles Wasser Phenylfluoren gewonnen werden sollte, schlugen fehl. Endlich fand ich in der Destillation von Triphenylkarbinol mit kristallisierter Phosphorsäure eine handliche Methode, die Phenylfluoren mit guter Ausbeute (40—50 % der Theorie umkristallisiertes Material) liefert. Die dabei entstehende Menge Triphenylmethan ist so gering, dafs sie sich vielfach nicht einmal bei der Ausbeutung der Mutterlauge störend bemerkbar machte. Die Methode gestattet allerdings nur die Darstellung einer verhältnismäfsig geringen Menge Phenylfluoren in einer Operation. Da aber in einem Tag bis zu acht Destillationen bequem auszuführen sind, so kann man auf diesem Wege dennoch in kurzer Zeit beträchtliche Mengen Materials erhalten.

Im Laufe meiner Untersuchungen über Phenylfluoren fand ich noch eine zweite Methode zur Darstellung des Kohlenwasserstoffs, welcher insbesondere überall da der Vorzug gegeben werden mufs, wo als Ausgangsmaterial für die Untersuchung nicht der Kohlenwasserstoff selbst, sondern sein Karbinol dient. In ähnlicher Weise wie Grignard[2]) und nach ihm andere in den letzten Jahren eine grofse Anzahl von Synthesen ausgeführt haben, wurde Fluorenon und Brombenzol mit Hilfe von Magnesium kondensiert. Da das bei der

1) B. 14, 1522 (1881).
2) A. ch. (7) 24, 433 u. f. (1901).

Zersetzung des entstandenen Fluorenon-Brombenzolmagnesium mit Wasser erhaltene Phenylfluorenol bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig leicht in Phenylfluoren übergeht, so ist dieser Weg auch zur Darstellung des Kohlenwasserstoffs selbst brauchbar. Zugleich ist damit auch der Beweis erbracht, dafs der durch Destillation von Triphenylkarbinol mit kristallisierter Phosphorsäure gewonnene Kohlenwasserstoff tatsächlich Phenylfluoren ist. Die Synthese dürfte besonders auch für die Darstellung von Homologen des Phenylfluoren gute Dienste leisten.

Schon der Umstand, dafs man sowohl vom Fluoren wie vom Triphenylmethan ausgehend in gleich bequemer Weise zu Phenylfluoren gelangen kann, weist darauf hin, dafs dieses einerseits als ein Fluorenderivat, andererseits als ein Abkömmling des Triphenylmethan betrachtet werden mufs. Bei der Untersuchung des Kohlenwasserstoffs glaubte ich darauf auch vor allem meine Aufmerksamkeit richten zu müssen. Um hier gleich das Ergebnis meiner Versuche vorwegzunehmen: In der Mehrzahl der Fälle reagiert Phenylfluoren wie Fluoren, weshalb ich auch dem Namen Phenylfluoren als dem bezeichnenderen vor Diphenylenphenylmethan entschieden den Vorzug gebe. Immerhin zeigen sich bei ihm auch Eigenschaften ähnlich denen, wie sie Triphenylmethan besitzt. Vor allem tritt dies zutage bei der Einwirkung von Halogen auf den Kohlenwasserstoff im direkten Sonnenlicht, wobei, ebenso wie beim Triphenylmethan,[1]) das am Methankohlenstoff befindliche Wasserstoffatom durch Halogen ersetzt wird, während beim Fluoren der Ersatz eines der Methylenwasserstoffatome durch Halogen auf unmittelbarem Wege, ohne dafs dieses gleichzeitig auch an eine der Phenylengruppen tritt, bekanntlich bis jetzt nicht gelungen ist. So wurde durch Bromierung des Kohlenwasserstoffs in Schwefelkohlenstofflösung im direkten Sonnenlicht Phenylbromfluoren erhalten. Die Halogenderivate des Phenylfluoren (Phenylchlorfluoren wurde dargestellt durch Einwirkung von PCl_5 auf Phenylfluorenol) zeigen überdies mit den Halogenderivaten des Triphenylmethan[2]) darin Übereinstimmung, dafs sie beim Erwärmen mit Alkoholen Halogenwasserstoff abspalten und in die entsprechenden Äther übergehen. Dagegen sind sie dem Erhitzen mit Wasser gegenüber aufserordentlich beständig und zu ihrer quantitativen Überführung in Phenylfluorenol bedarf es mehrstündigen Kochens mit ziemlich konzentrierter

1) Schwarz, B. 14, 1520 (1881).
2) Hemilian, B. 7, 1208 (1874).

Alkalilauge. Weitaus leichter gelingt die Umwandlung in das Karbinol auf dem Wege über das sehr leicht verseifbare Azetat.

Auch das durch Einwirkung von Anilin auf das Chlorid erhaltene Phenylamidophenylfluoren erwies sich in seinem Verhalten verschieden von dem des Phenylamidotriphenylmethan. Während nämlich dieses in ätherischer Lösung mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure behandelt, wieder Anilin abspaltet[1]), liefert das Anilid des Phenylfluorenol unter denselben Bedingungen ein beständiges, in Wasser nahezu unlösliches Chlorhydrat.

Das Carbinol selbst zeigt auch nur teilweise Übereinstimmung mit Triphenylkarbinol, das nach den neuesten Untersuchungen von Baeyer und Villiger[2]) eine ganz erstaunliche Kondensationsfähigkeit besitzt. Zwar gelang es, Phenylfluorenol mit Phenol zu kondensieren, doch konnte eine Einwirkung weder von Anilin, noch von Phenylhydrazin auf das Karbinol beobachtet werden, während es mit Hydroxylamin bei längerem Erwärmen in Eisessiglösung eine unkristallisierbare Schmiere lieferte. Durch solche Mifserfolge zu der Überzeugung gelangt, dafs Phenylfluorenol in dieser Beziehung an Reaktionsfähigkeit dem Triphenylkarbinol entschieden nachsteht, sah ich von weiteren diesbezüglichen Versuchen um so lieber ab, als die mir für diese Arbeit zur Verfügung stehende Zeit nur eine beschränkte war und inzwischen die Untersuchung über die Nitroderivate des Kohlenwasserstoffs eine beträchtliche Ausdehnung angenommen hatte.

Mit wenig konz. H_2SO_4 und Eisessig färbt sich das Karbinol wie Triphenylkarbinol orange. Alsbald jedoch — sehr rasch beim Erwärmen — fällt, ganz analog dem Verhalten des Fluorenalkohol gegenüber wasserentziehenden Mitteln,[3]) der amorphe, farblose Diphenylfluorenäther aus. Alle Versuche dagegen aus Phenylfluorenol Wasser in derselben Weise abzuspalten, wie dies beim Triphenylkarbinol durch wasserfreie Phosphorsäure geschehen war, und so zu einem Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{12}$ zu gelangen, schlugen fehl.

Mit Fluoren gemeinsam hat Phenylfluoren sodann vor allem die Beweglichkeit des Methanwasserstoffatoms. Es wird demgemäfs schon durch Natriumbichromat und Eisessig zum Karbinol oxydiert, liefert mit Benzylchlorid und Ätzkali im Einschmelzrohr nach der Methode

---

1) K. Elbs, B. 17, 703 (1884). — W. Hemilian u. H. Silberstein, B. 17, 747 (1884).

2) B. 35, 3015 u. f. (1902).

3) Hemillan, B. 11, 202 (1878). — Barbier, A. ch. [5] 7, 504.

von Nef[1]) Benzylphenylfluoren und beim Zusammenschmelzen mit Ätzkali eine rote, an der Luft wasseranziehende Kaliumverbindung, alles Reaktionen, die in gleicher Weise auch Fluoren[2]), nicht aber Triphenylmethan gibt.

Vollkommene Übereinstimmung mit Fluoren zeigt Phenylfluoren des weiteren in seinem Verhalten rauchender Salpetersäure gegenüber. Von den Nitroderivaten des Kohlenwasserstoffs hatte früher bereits einmal der Trinitrokohlenwasserstoff Interesse erregt, da E. und O. Fischer[3]) während ihrer Untersuchung über die Rosaniline die Vermutung ausgesprochen hatten, dafs das durch Destillation von Triphenylchlormethan erhaltene Phenylfluoren, das damals noch allgemein für Diphenylphenylenmethan angesehen wurde, der dem Pararosanilin zugrunde liegende Kohlenwasserstoff sei, eine Anschauung, die E. und O. Fischer allerdings sehr bald wieder fallen liefsen[4]). Von der Erfolglosigkeit der bisher angestellten Versuche, ein kristallisiertes Trinitroderivat zu erhalten, habe ich bereits eingangs (S. 10) Erwähnung getan. Ich erhielt durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf den Kohlenwasserstoff unter verschiedenen Versuchsbedingungen eine Mono-, ein Tri- und ein Tetranitroderivat, von denen das erstere einer eingehenden Untersuchung unterzogen wurde: Durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure wurde es in eine Nitrobenzoylbenzoesäure übergeführt, die beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 auf etwa 100° in das bis jetzt noch unbekannte 2-Nitroantrachinon überging, dessen Konstitution durch die Reduktion mit alkalischer Zinnchlorürlösung zu dem von Perger[5]), sowie Bourcart[6]) durch Einwirkung von Ammoniak auf β-Antrachinonsulfosäure dargestellten 2-Aminoantrachinon sichergestellt wurde. Damit war zunächst nachgewiesen, dafs die vorliegende Nitrosäure, wie zu erwarten war, ein Derivat der o-Benzoylbenzoesäure darstellt; ferner war durch dieses Resultat die Möglichkeit, dafs die Nitrogruppe im Nitrophenylfluoren in irgendwelcher Orthostellung sich befinde, ausgeschlossen. Die Nitrobenzoylbenzoesäure wurde sodann zu Amidobenzoylbenzoe-

1) A. 310, 316 (1900).

2) Oxydation von Fluoren mit Natriumbichromat und Eisessig. Graebe und Rateanu, A. 279, 258 (1894). — Dibenzylfluoren: Henle, Dissertation, München 1902, 26 u. 106. — Fluorenkalium, Weifsgerber, B. 34, 1659 (1901).

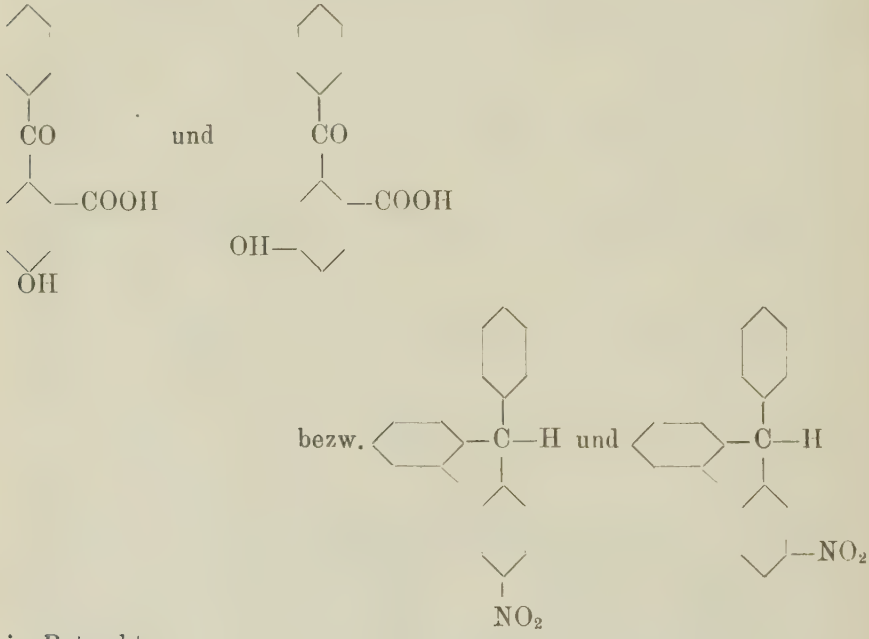
3) B. 11, 199 (1878).

4) B. 11, 613 (1878).

5) B. 12, 1567 (1879).

6) B. 12, 1418 (1879) und Bl. 33, 263 (1880).

säure reduziert, diese durch Diazotieren und Kochen der erhaltenen Diazolösung in eine Oxybenzoylbenzoesäure übergeführt, welche bereits in der Kälte durch Kaliumpermanganat zu Benzoesäure oxydiert wurde. Dadurch war der Beweis dafür erbracht, dafs die OH-Gruppe der Oxysäure an demjenigen Benzolkern sitzt, welcher auch die Karboxylgruppe trägt, mit anderen Worten: dafs die Nitrogruppe des Nitrophenylfluoren sich an einem der beiden Phenylenkerne befindet. Da nach dem obigen Ergebnis Orthostellung der NO_2-, also auch der OH-Gruppe ausgeschlossen war, so kamen für die Oxysäure bezw. für den Nitrokohlenwasserstoff nur mehr die Formeln



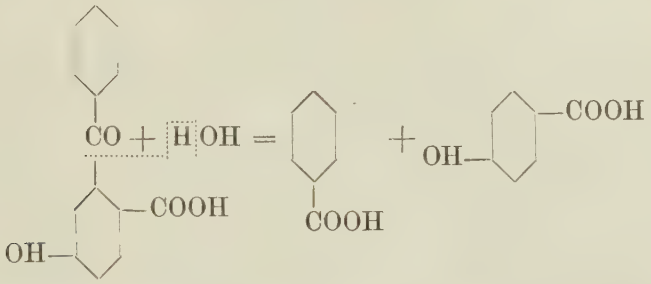
in Betracht.

Die Frage gedachte ich ursprünglich auf synthetischem Wege zu lösen. Durch Kondensation von 2-Aminofluorenon[1]) und Brombenzol mittels Magnesium sollte Phenyl-2-aminofluorenol dargestellt werden, das zu Phenyl-2-aminofluoren zu reduzieren und mit der durch Reduktion des Nitrophenylfluoren erhaltenen Base zu vergleichen gewesen wäre. Indes erwies sich die Synthese von Phenyl-2-aminofluorenol in der angegebenen Weise als unausführbar. Aminofluoren gab wohl mit Brombenzolmagnesium augenscheinlich eine Verbindung; aus derselben

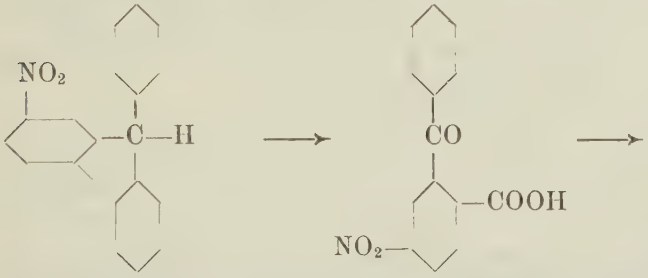
1) O. Diels, B. 34, 1759 (1901).

wurde aber durch Wasser das Aminofluorenon unverändert wieder abgeschieden.

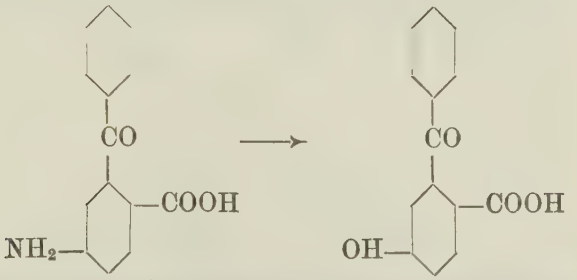
Die Konstitution des Nitrophenylfluoren wurde endlich erwiesen durch Spaltung der Oxybenzoylbenzoesäure in Benzoesäure und p-Oxybenzoesäure beim Schmelzen mit Ätznatron. Diese Spaltungsprodukte kann von den beiden in Frage kommenden Säuren nur o-Benzoyl-p-oxybenzoesäure liefern:



Es sind somit dem Nitrophenylfluoren und den bei seinem Abbau erhaltenen Verbindungen folgende Formeln zuzuerkennen:



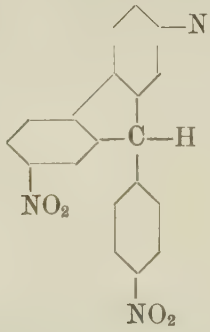
Phenyl-2-Nitrofluoren. o-Benzoyl-p-Nitrobenzoesäure.



o-Benzoyl-p-amidobenzoesäure. o-Benzoyl-p-oxybenzoesäure.

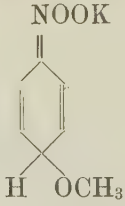
So tritt denn die Nitrogruppe beim Phenylfluoren ebenso wie beim Fluoren selbst in Parastellung zur Diphenylbindung (nicht wie beim Triphenylmethan in Parastellung zum Methankohlenstoff). Es

erscheint mir demnach auch als sehr wahrscheinlich, dafs in dem Trinitrophenylfluoren, vorausgesetzt, dafs die Nitrogruppen gleichmäfsig auf die drei Benzolkerne verteilt sind, sie wenigstens an den beiden Phenylenkernen ebenfalls in Parastellung zur Diphenylbindung sich befinden, während an dem dritten Kern wohl nichts die Nitrogruppe hindern dürfte, in Parastellung zum Methankohlenstoff zu treten, so dafs der Körper die Konstitutionsformel



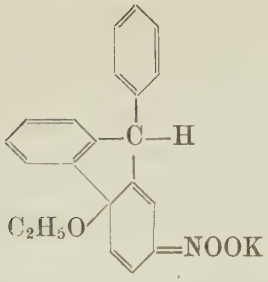
besäfse. Es ist klar, dafs von einem derartigen Nitrokohlenwasserstoff den Rosanilinen analog gebaute Farbstoffe nicht abgeleitet werden können. Es wurde daher auch auf eine nähere Untersuchung desselben von vornherein verzichtet.

Sehr auffallend ist, dafs die Nitroderivate des Kohlenwasserstoffs alle mit alkoholischem Alkali intensive Färbungen geben. Bereits von Schwarz[1]) wurde darauf hingewiesen. Es wäre naheliegend, diese Färbungen wie bei anderen tertiären Nitrokörpern zu erklären durch die Bildung von nitrosauren Salzen, die ihre Entstehung einer Addition von Alkoholat verdanken. Analog z. B. dem Trinitrobenzol, für dessen Alkaliverbindung von Meisenheimer[2]) die Konstitution

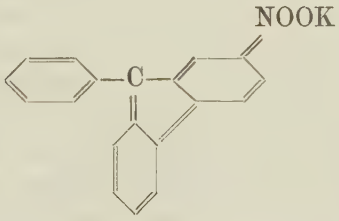


nachgewiesen worden ist, käme den Salzen des Phenylnitrofluorens die Konstitution

1) B. 14, 1522 (1881).
2) A. 323, 219 u. f. (1902).



zu. Ich habe darüber keine Versuche angestellt; ich möchte aber doch nicht unerwähnt lassen, dafs ich das nicht für wahrscheinlich halte. Ich vermute vielmehr, dafs die Salzbildung zustande kommt durch Ersatz von Wasserstoff durch Alkalimetall, nachdem sich vorher der Nitrokörper durch Wanderung des Methanwasserstoffatoms an die Nitrogruppe zu der in freiem Zustande vermutlich nicht existenzfähigen Nitrosäure umgelagert hat, wobei die Doppelbindungen im Fluorenrest eine o- und p-chinoide Anordnung nehmen müfsten. Das Kaliumsalz des Phenylnitrofluoren besäfse demnach folgende Konstitution:



Veranlafst wurde diese Vermutung durch die Beobachtung, dafs 2-Nitrofluoren mit alkoholischem Kali nicht die geringste Färbung gibt[1]), obwohl allem Anschein nach die Chancen für eine Addition von Alkoholat hier ebensogrofs sind wie beim Phenylnitrofluoren. Kommt also die Salzbildung auf diese Weise zustande, so dürfte sich das passive Verhalten des Nitrofluoren wohl schwer in befriedigender Weise erklären lassen. Ist sie dagegen bedingt durch eine Umlagerung, so liegt der Gedanke sehr nahe, dafs im Nitrofluoren die Methanwasserstoffatome den dazu notwendigen Grad von Beweglichkeit noch nicht besitzen; durch den Eintritt des Phenylrestes in das Fluoren aber hat offenbar das übrigbleibende Methanwasserstoffatom so sehr an Beweglichkeit gewonnen, dafs Phenylnitrofluoren auch als Nitro-

1) Ebensowenig m-Nitrotriphenylmethan.

säure zu reagieren vermag. Die Fähigkeit, nitrosaure Salze zu bilden, wäre hier demnach direkt als Mafs für die Beweglichkeit des Methanwasserstoffatoms zu erachten.

Zum Schlufs sei endlich noch der Eigentümlichkeit des Karbinols Erwähnung getan, dafs es mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konz. H_2SO_4 ein Azetat liefert. Dafür ist ebensowenig wie für die besprochenen Färbungen der Nitroderivate beim Fluoren sowohl wie beim Triphenylmethan analoges zu finden. Denn Triphenylkarbinol reagiert mit Essigsäureanhydrid überhaupt nicht, Fluorenol dagegen wird durch Erwärmen damit in Fluorenäther übergeführt.[1])

* * *

Als ich eingangs über die Methoden berichtete, nach welchen Phenylfluoren bisher erhalten worden war, habe ich absichtlich nicht erwähnt, dafs Hanriot und Saint-Pierre durch Erhitzen von Triphenylmethankalium auf etwa 300° einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{19}H_{14}$ und dem Schmelzpunkt 148,5° dargestellt haben.[2]) Denn die genannten Autoren wollen nachgewiesen haben, dafs der fragliche Kohlenwasserstoff nicht identisch sei mit Phenylfluoren. Sie erhielten nämlich bei der Oxydation desselben mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure nicht wie Hemilian bei der Oxydation von Phenylfluoren als alleinige Oxydationsprodukte Kohlensäure und o-Benzoylbenzoesäure, sondern letztere nur in ganz unerheblicher Menge, als Hauptprodukte der Oxydation dagegen Benzophenon und Benzoesäure. Sie glaubten daraus schliefsen zu können, dafs ihr Kohlenwasserstoff Diphenylphenylenmethan $(C_6H_5)_2C{=}C_6H_4$ sei und erklärten sich die Entstehung der geringen Menge o-Benzoylbenzoesäure damit, dafs das angewandte Triphenylmethan durch höhere Homologe verunreinigt gewesen sei. Sie fanden indes damit wenig Glauben: Beilstein[3]) spricht trotz ihrer Beweisführung die Vermutung aus, dafs der fragliche Kohlenwasserstoff doch identisch sei mit Phenylfluoren, und V. v. Richter[4]) geht so weit, die Idendität der Kohlenwasserstoffe, ohne auch nur ein Wort darüber zu verlieren, als selbstverständlich anzunehmen, obwohl der Nachweis dafür meines Wissens bis jetzt noch nicht erbracht worden ist. Hanriot und

1) Barbier, A. ch. (5) 7, 504.
2) Bl. (3) 1, 775 u. f. (1889).
3) Beilstein II, 294.
4) V. v. Richter, Organische Chemie, Bonn 1901, 428 und 514.

Saint-Pierre haben auch verschiedene Derivate ihres Kohlenwasserstoffs dargestellt; da ihre Resultate mit den von mir erhaltenen nirgends Übereinstimmung zeigten, so sah ich mich veranlafst, auch dies vermeintliche Diphenylphenylenmethan in das Bereich meiner Untersuchung zu ziehen, um die Frage, ob es identisch ist mit Phenylfluoren oder nicht, endgiltig zu entscheiden.

Der Kohlenwasserstoff wurde nach den Angaben von Hanriot und Saint-Pierre gut erhalten; indes schon sein Schmelzpunkt (145,5 °), sowie eine Mischprobe mit Phenylfluoren ergaben die Idendität beider Kohlenwasserstoffe. Ich habe ferner aus dem durch Erhitzen von Triphenylmethankalium erhaltenen Material das Mononitroderivat, das Bromid, den Äthyläther und das Karbinol dargestellt. Sämtliche Derivate wurden durch ihre Schmelzpunkte, teilweise auch durch Mischproben und die ihnen eigentümlichen, oft sehr charakteristischen Reaktionen identifiziert. Es unterliegt demnach keinem Zweifel mehr, dafs der von Hanriot und Saint-Pierre erhaltene Kohlenwasserstoff Phenylfluoren ist.[1]) Seine Entstehung aus Triphenylmethankalium läfst sich wohl nur damit erklären, dafs dieses beim Erhitzen auf ungefähr 300 ° unter Abspaltung von zwei Atomen Wasserstoff in Phenylfluorenkalium übergeht, aus dem bei Behandlung mit Wasser bezw. Säuren Phenylfluoren frei wird.

Die Angabe Hemilians[2]), nach welcher der Kohlenwasserstoff bei der Oxydation ausschliefslich Kohlensäure und o-Benzoylbenzoesäure liefert, ist bereits von R. Meyer und E. Saul[3]) nachgeprüft und vollkommen richtig befunden worden. Demnach darf man wohl den Grund dafür, dafs Hanriot und Saint-Pierre ein davon so sehr abweichendes Resultat erhalten haben, darin vermuten, dafs das von ihnen zur Oxydation verwendete Material sehr stark durch Triphenylmethan, das durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure zu Benzophenon und Benzoesäure oxydiert wird, verunreinigt war, was bei dieser Bildungsweise des Kohlenwasserstoffs besonders leicht möglich ist.

Was nun die von Hanriot und Saint-Pierre dargestellten Derivate anlangt, so sind ihre Angaben über das Monobromid und

1) Damit dürfte zugleich die Annahme von Hanriot und Saint-Pierre, das „Triphenylmethankalium" bestehe zum Teil auch aus der Verbindung $\begin{cases} =(C_6H_5)_2 \\ -C_6H_4K \\ -H \end{cases}$ ziemlich hinfällig werden.

2) B. 11, 839 (1878).

3) B. 25, 3587 (1892).

den Dinitrokohlenwasserstoff so spärlich[1]), dafs es unmöglich ist, danach die fraglichen Körper zu erhalten. Der Schmelzpunkt des von ihnen dargestellten Dibromids (187°) weicht so wenig von dem des von Behr[2]) beschriebenen Dibromids (181—182°) ab, dafs die Vermutung, beide Körper könnten identisch sein, nahe liegt. Doch schien es mir von wenig Interesse, darüber Klarheit zu bringen, nachdem die Idendität der Kohlenwasserstoffe so sicher dargetan worden war. Gröfseren Wert dagegen habe ich darauf gelegt, nachzuweisen, dafs das von Hanriot und Saint-Pierre durch Reduktion von „Benzoyldiphenylphenylenmethan" erhaltene „Benzyldiphenylphenylenmethan" identisch ist mit dem von mir dargestellten Benzylphenylfluoren.

Hanriot und Saint-Pierre wollen nämlich durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf „Triphenylmethankalium"[3]) ein Keton $C_{19}H_{13}—CO—C_6H_5$ erhalten haben, das beim Erhitzen mit alkoholischem Kali leicht in Benzoesäure und „Diphenylphenylenmethan" zerfällt und bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor einen Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{13}—CH_2—C_6H_5$ vom Schmelzpunkt 233 bis 234° liefert.[4]) Hanriot und Saint-Pierre sind allerdings der Meinung, dafs der Benzoyl- bezw. Benzylrest nicht am Methankohlenstoff, sondern an einem Benzolkern sitze. Nachdem aber die Idendität ihres Diphenylphenylenmethan mit Phenylfluoren nachgewiesen ist, erscheint mir diese Annahme doch ziemlich unhaltbar[5]); der Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{13}—CH_2—C_6H_5$ müfste demnach mit meinem Benzylphenylfluoren identisch sein. Um so erstaunlicher ist es, dafs sein Schmelzpunkt von dem des Benzylphenylfluoren (136—137°) um nahezu 100° differieren soll.

Ich habe mich vergebens bemüht, das fragliche Keton nach den Angaben von Hanriot und Saint-Pierre zu erhalten. Alle Versuche lieferten unkristallisierbare Schmieren, aus denen höchstens

---

1) Bl. (3) 1, 777 (1889): „Dans d'autres conditions il se fait un dérivé monobromé. . . . L'hydrocarbure $C_{19}H_{14}$ se dissont facilement dans l'acide nitrique fumant (spez. Gew.?) avec élévation de température, et par refroidissement, il se dépose de petits cristaux à peu près insolubles dans tous les dissolvants et par suite très difficiles à purifier."

2) B. 5, 971 (1872).

3) Tatsächlich werden sie wohl bei dem Versuch das Triphenylmethankalium so stark erhitzt haben, dafs es zum gröfsten Teil bereits in Phenylfluorenkalium übergegangen war, denn sonst hätten sie doch nicht ein Derivat des Kohlenwasserstoffs $C_{19}H_{14}$ erhalten können.

4) Bl. (3) 1, 779—780 (1889).

5) Vgl. auch S. 21 Anm. 1.

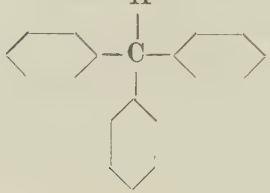
Triphenylmethan oder Phenylfluoren isoliert werden konnte. Der Grund hiefür ist wohl darin zu suchen, dafs das Keton sehr leicht, so schon bei Erhitzen mit Wasser wieder gespalten wird und auch nicht destilliert werden kann.[1]) Ebenso mag das die Ursache sein, warum auch meine Versuche, das Keton durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Phenylfluorenkalium (dargestellt durch Zusammenschmelzen des Phenylfluoren mit Ätzkali) zu erhalten, kein Resultat lieferten, obwohl augenscheinlich sehr lebhaft Reaktion eintrat. Und da es endlich auch nicht gelang, den gesuchten Körper durch Oxydation von Benzylphenylfluoren mit der berechneten Menge Chromsäure oder Natriumbichromat und Eisessig zu erhalten, mufste die Frage nach der Konstitution des „Benzyl- bezw. Benzoyldiphenylphenylenmethan" offen gelassen werden. Doch kann ich mich der Vermutung nicht erwehren, dafs die Differenz der Schmelzpunkte von Benzylphenylfluoren und „Benzyldiphenylphenylenmethan", welche, wie gesagt, auffallenderweise nahezu genau 100° beträgt, nur in einem Druckfehler ihre Ursache hat.

1) Hanriot und Saint-Pierre geben an, dafs das Keton beim Erhitzen über den Schmelzpunkt sich gesetzt. Bl. (3) 1, 779 (1889).

Experimenteller Teil.

Phenylfluoren.

II



Darstellung aus Triphenylkarbinol und Phosphorsäure.

Zur Darstellung von Phenylfluoren aus Triphenylkarbinol bediente ich mich folgenden Apparates: Eine Retorte[1]) von 250 ccm Inhalt, deren Hals soweit verkürzt ist, dafs er an seinem Ende etwa 2,5 cm Durchmesser mifst, wird durch einen Kork mit einem 22 cm langen, 4,5 cm weiten geraden Vorstofs verbunden, dessen ausgezogenes 15 mm weites Ende wiederum durch einen Kork in das Kühlrohr eines Wasserkühlers eingefügt wird.

Die Retorte wird mit 40 g Triphenylkarbinol[2]) und 80 g kristallisierter, gröblich zerstofsener Phosphorsäure gefüllt und mit einem

1) Es empfiehlt sich, zu jeder Destillation eine neue Retorte zu benützen, da sie einen mehrmaligen Gebrauch in den meisten Fällen nicht aushält, auch ihre Reinigung unverhältnismäfsig viel Zeit und Lösungsmittel erfordert. Für den einmaligen Gebrauch aber zeigen auch Retorten aus gewöhnlichem deutschem Glas vollständig genügende Widerstandsfähigkeit. Zu vermeiden jedoch sind Retorten aus sog. Wiener Normalglas, da deren Boden durch die Phosphorsäure schon bei kurzem Erhitzen förmlich aufgelöst, siebartig durchlöchert wird.

2) Das angewandte Triphenylkarbinol war gewöhnlich durch Kochen feingepulverten durch die Synthese von Gomberg (B. 33, 3144 u. f. [1900]) gewonnenen Triphenylchlormethans mit Sodalösung dargestellt worden. Das so erhaltene Triphenylkarbinol kann ohne weitere Reinigung verwendet werden, auch wenn das angewandte Triphenylchlormethan intensiver gefärbt, also nicht vollkommen rein war. — Eine weitere bequeme Synthese von Triphenylkarbinol siehe Tissier und Grignard, C. r. 132, 1182 (1901). — Ullmann und Münzhuber, B. 36, 406 (1903).

Bunsenbrenner unter beständigem Bewegen der Flamme vorsichtig erhitzt, bis der gesamte Inhalt der Retorte geschmolzen ist. Sodann heize man allmählich lebhafter mit einem Dreibrenner oder gut funktionierenden Teclubrenner.

Der Retorteninhalt teilt sich schon während des Schmelzens in zwei deutliche Schichten, an deren Färbung sich der Verlauf der Destillation trefflich beobachten läfst. Zu Beginn derselben ist die obere Schicht intensiv orange gefärbt (Bildung eines Phosphorsäureesters des Triphenylkarbinol) und grenzt sich von der unteren heller gefärbten Schicht scharf ab. Zugleich beginnen sich Wasserdämpfe zu entwickeln — von der Zersetzung der Orthophosphorsäure und des Phosphorsäureesters herrührend —, die bereits geringe Mengen Phenylfluoren mit sich führen. Mit der Temperaturerhöhung wächst der Farbenunterschied beider Schichten; von dem Zeitpunkt an, da die untere nahezu farblos geworden ist — das Orange der oberen ist inzwischen in braun übergegangen —, beginnt die Hauptmenge des Kohlenwasserstoffs regelrecht überzudestillieren. Der gröfste Teil des schwach rötlich gefärbten Destillats erstarrt sofort in dem Vorstofs kristallinisch, während geringe Anteile durch die sich immer noch entwickelnden Wasserdämpfe mit in den Kühler fortgeführt werden, an dessen Wandungen sie sich in langen feinen Nadeln absetzen. Dabei verwischt sich die Grenze der Schichten mehr und mehr und verschwindet gegen Ende der Destillation vollständig: der gesamte Inhalt der Retorte nimmt eine schmutzig-schwarzbraune Farbe an.

Das Rohprodukt der Destillation wird möglichst zerkleinert, im Vakuum über konz. H_2SO_4 getrocknet und einmal aus wenig heifsem Benzol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert (Filtrieren durch einen Heifswassertrichter!); die nach dem Erkalten abgesaugten seidenglänzenden Kristalle werden mit Äther gewaschen und so vollkommen farblos erhalten.

Bei der Verarbeitung gröfserer Mengen verlohnt sich auch die Ausbeutung der Mutterlauge. Dieselbe enthält aber hie und da erheblichere Quantitäten Triphenylmethan, dessen Anwesenheit übrigens nach dem Verdunsten des Benzol leicht erkannt werden kann, da die derben Kristalle der Benzolverbindung des Triphenylmethan von den feinen, filzigen Nadeln des Phenylfluoren mit freiem Auge unterschieden werden können. Ist auf diese Weise das Vorhandensein von Triphenylmethan konstatiert, so empfiehlt es sich, den nach dem Verdunsten der Mutterlauge hinterbliebenen Rückstand mit wenig 96proz. Alkohol auszukochen. Die das leicht lösliche Triphenyl-

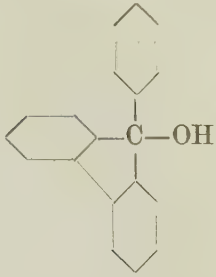
methan enthaltende Lösung wird heifs von dem ungelösten Phenylfluoren abfiltriert und dieses aus absolutem Alkohol oder Benzol umkristallisiert.[1]) Ist dagegen die vorhandene Menge Triphenylmethan so gering, dafs seine Anwesenheit nicht ohne weiteres erkannt wird, so kann man sich das Auskochen mit Alkohol sparen. Ausbeute im ganzen 40—50 % der Theorie.

Phenylfluoren löst sich[2]) leicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, mäfsig in Aceton und Benzol, schwer in Eisessig, Äther und Ligroin, sehr schwer in Alkohol. Aus der Lösung in Eisessig kann es durch konz. H_2SO_4 ausgefällt werden. Den Schmelzpunkt fand ich wie Hemilian[3]) bei 145,5°.

Analyse: 0,2215 g Substanz gaben 0,1146 g H_2O und 0,7638 g CO_2.

Ber. für $C_{19}H_{14}$: C = 94,21 % H = 5,79 %
Gef.: C = 94,05 % H = 5,75 %

Phenylfluorenol.



Darstellung aus Fluorenon, Brombenzol und Magnesium.

Der Synthesen nach Grignard[4]) sind im Laufe der letzten Jahre so viele beschrieben worden, dafs ich hier wohl davon absehen kann, das ihnen allen Gemeinsame ausführlich zu wiederholen. Zu der in der üblichen Weise aus Magnesiumspänen ($1^1/_4$ Atom), trockenem

---

1) Im allgemeinen ziehe ich Benzol als Lösungsmittel vor; nur bei sehr kleinen Mengen oder wo eine erheblichere Verunreinigung des Materials durch Triphenylmethan zu vermuten ist, empfiehlt sich die Anwendung von Alkohol.

2) Angaben darüber finden sich bereits bei verschiedenen Autoren, siehe auch Beilstein II, 293.

3) B. 11, 202 (1878).

4) A. ch. (7) 24, 433 u. f. (1901).

Brombenzol ($1^1/_2$ Mol.) und Äther I (über Na getrocknet) unter Zusatz einer Spur Jod dargestellten Lösung von Brombenzolmagnesium läfst man 1 Mol. Fluorenon[1]) in trockenem Äther I gelöst hinzutropfen.[2]) Jeder Tropfen erzeugt einen sofort wieder verschwindenden weifslichen Niederschlag und die entstehende Verbindung von Fluorenon mit Brombenzolmagnesium setzt sich in ziemlich grofsen Kristallen allmählich an den Wandungen des Kolbens ab. Nachdem alles Fluorenon hinzugegeben worden ist, kocht man noch kurze Zeit auf dem Wasserbad und zersetzt sodann nach dem Erkalten das Fluorenon-Brombenzolmagnesium durch Zugabe von Eiswasser. Das abgeschiedene Magnesiumhydroxyd wird durch Essigsäure in Lösung gebracht, die ätherische Lösung abgehoben und der nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibende Rückstand zur Entfernung überschüssigen Brombenzols, sowie des durch eine Nebenreaktion entstandenen Diphenyls mit Wasserdampf behandelt. Es ist indes nicht nötig, peinlich darauf zu achten, dafs dabei das Diphenyl vollständig abgetrieben wird, da kleine Mengen bei der weiteren Verarbeitung nicht stören, vielmehr beim Umkristallisieren in der Mutterlauge vollständig zurückbleiben. Der nach der Behandlung mit Wasserdampf verbleibende Rückstand wird wiederum in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Soda gewaschen und getrocknet und das Phenylfluorenol nach dem Verdampfen des Äthers aus sehr wenig heifsem Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert. Beim Erkalten scheidet sich eine Verbindung von Phenylfluorenol mit Tetrachlorkohlenstoff $C_{19}H_{14}O + {}^1/_2CCl_4$ in grofsen farblosen Kristallen von würfeligem Habitus ab, die an der Luft sehr rasch zu verwittern beginnen. Ausbeute 70—80 % der Theorie. Der Schmelzpunkt der Doppelverbindung ist sehr ungenau und nach der Art des Erhitzens verschieden. Im allgemeinen beginnt die Substanz bei etwa 75° zusammenzusintern und schmilzt ungefähr zwischen 85—88°. Zur Bestimmung des Gehaltes an Tetrachlorkohlenstoff wurden die Kristalle eine Viertelstunde auf Ton getrocknet und sodann

---

1) Dargestellt durch Oxydation von Fluoren mit Natriumbichromat und Eisessig: Graebe und Rateanu, A. 279, 258 (1894).

2) Da Fluorenon in Äther ziemlich schwer löslich ist, empfiehlt es sich, bei Verarbeitung grofser Mengen, um die Anwendung von unbequem viel Lösungsmittel zu vermeiden, das feingepulverte Fluorenon in einer Art Extraktionsapparat über die mit Äther entsprechend verdünnte Brombenzolmagnesiumlösung zu bringen und durch den gelinde siedenden Äther allmählich zu extrahieren.

im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz auf etwa 100° erhitzt. Der Rückstand bleibt bei raschem Erkalten amorph, erstarrt sonst kristallinisch.

0,4150 g Substanz verloren an Gewicht 0,0966 g.

Ber. für $C_{19}H_{14}O + {}^1/_2CCl_4$: $CCl_4 = 23{,}28\,\%$
Gef.: $CCl_4 = 22{,}99\,\%$

Eine ähnliche, noch ungenauer schmelzende Verbindung gibt Phenylfluorenol mit Benzol. Sie wurde erhalten durch Lösen der Substanz in sehr wenig heifsem Benzol und Konzentrieren der Lösung im Vakuum, bis eine reichliche Kristallisation eintrat.

Auch mit Chloroform und Schwefelkohlenstoff scheint Phenylfluorenol solche Doppelverbindungen zu geben, die sich allerdings von den beiden eben beschriebenen durch ihr geringeres Kristallisationsvermögen unterscheiden.

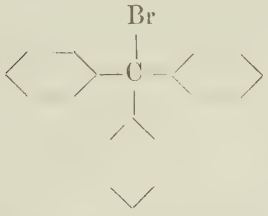
Phenylfluorenol ist sehr leicht löslich in allen üblichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von kaltem Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin; frei von Kristallösungsmittel wird es erhalten durch Kristallisieren aus letzterem; doch empfiehlt es sich, die Substanz erst durch Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff vollkommen zu reinigen (die Kristalle sowohl wie ihre Lösung in CCl_4 sollen farblos sein), da sich aus Ligroin die färbenden Verunreinigungen beim Erkalten gröfstenteils wieder mit ausscheiden. Sm. 107—107,5°.

Analyse: 0,2107 g Substanz ergaben 0,1031 g H_2O und 0,6824 g CO_2.

Ber. für $C_{19}H_{14}O$: C = 88,37 % H = 5,43 %
Gef.: C = 88,33 % H = 5,44 %

Die Reduktion von Phenylfluorenol geschieht am besten mittels Zinkstaub und Eisessig: Zu einer Lösung von 1 Teil Phenylfluorenol in 8—10 Teilen Eisessig wurde in mehreren Portionen 1 Teil Zinkstaub gegeben; nach einstündigem Kochen am Rückflufskühler wurde heifs filtriert. Beim Erkalten schied sich ein Gemenge des Kohlenwasserstoffs mit Zinkazetat ab. Die Mutterlauge davon wurde nochmals mit einer kleinen Menge Zinkstaub aufgekocht und sodann der Eisessig zum gröfseren Teil abdestilliert. Die so konz. Lösung lieferte nach dem Filtrieren und Erkalten noch eine weitere kleine Quantität des besagten Gemenges. Dasselbe wurde zur Entfernung des Zinkazetats mit Wasser ausgekocht und der dabei zurückbleibende Kohlenwasserstoff in der oben angegebenen Weise aus Benzol umkristallisiert.

Phenylbromfluoren.



Zu einer Lösung des Kohlenwasserstoffs (1 Mol.) in Schwefelkohlenstoff läfst man 2 Atome Brom mit etwas Schwefelkohlenstoff verdünnt im direkten Sonnenlicht hinzutropfen. Das Brom wird ziemlich rasch entfärbt, gleichzeitig entweicht in Strömen Bromwasserstoff. Die wenigen gelblichen alsbald sich abscheidenden Flocken rühren vielleicht davon her, dafs sich nebenbei noch ein zweiter mehr Brom enthaltender Körper bildet; doch ist seine Menge so gering, dafs er bei der Weiterverarbeitung gar nicht störend wirkt. Nachdem alles Brom absorbiert ist, wird der Schwefelkohlenstoff abdestilliert, der Rückstand durch Reiben mit einem Glasstab zur Kristallisation angeregt und nach kurzem Stehen auf Ton abgepreſst.

Beim Umkristallisieren aus Ligroin schied sich das Bromid in schwach gelb gefärbten, konzentrisch vereinigten feinen Nadeln ab, die nach abermaligem Umkristallisieren aus Ligroin oder Gasolin bei 99° schmolzen. Von einer Analyse wurde Abstand genommen, weil es nicht ganz farblos erhalten werden konnte, auch bei öfterem Umkristallisieren Spuren von Zersetzung zeigte. Doch ist seine Zusammensetzung und Konstitution durch sein ganzes Verhalten, wie auch durch die Analysen des aus ihm gewonnenen Karbinols und Äthyläthers sichergestellt.

Löst man das Bromid in heifsem Methyl- bezw. Äthylalkohol auf, so scheiden sich beim Erkalten die betreffenden Äther $C_{19}H_{13}—O—CH_3$ und $C_{19}H_{13}—O—C_2H_5$ ab. Sie wurden durch Umkristallisieren aus den betreffenden Alkoholen vollkommen farblos erhalten. Der Methyläther kristallisiert in rautenförmigen Kristallen oder langen Prismen. Sm. 92,5—93°. Der Äthyläther schmilzt bei 113° und kristallisiert in prismatischen Stäbchen.

Analyse des Äthyläthers: 0,1877 g Substanz ergaben 0,1089 g H_2O und 0,6074 g CO_2.

Ber. für $C_{21}H_{18}O$: C = 88,11 % H = 6,29 %
Gef.: C = 88,26 % H = 6,45 %

Gegen Kochen mit Wasser oder Sodalösung ist das Bromid aufserordentlich beständig, bei mehrstündigem Kochen mit ziemlich konz. Alkalilauge geht es in das Karbinol über. Besser gelingt indes die Überführung in das Karbinol auf folgende Weise: Das Bromid wird in Eisessig gelöst und mit überschüssigem kristallwasserhaltigem Natriumazetat aufgekocht. Die ursprünglich gelbliche Lösung entfärbt sich dabei nahezu momentan. Sie wird noch heifs in Wasser gegossen, die Ausscheidung in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung nach dem Waschen mit Natriumkarbonat mit Glaubersalz getrocknet. Sie enthält bereits alles Azetat zu Karbinol verseift und wird in der oben angegebenen Weise weiter verarbeitet. Der so beim Kristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff erhaltene Körper zeigt alle Eigenschaften der S. 27 beschriebenen Tetrachlorkohlenstoffverbindung des Karbinols; durch Erhitzen auf etwa 100° bis zur Gewichtskonstanz wurde er vom Tetrachlorkohlenstoff befreit und der Rückstand der Analyse unterworfen:

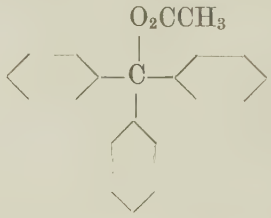
0,1911 g Substanz gaben 0,0952 g H_2O und 0,6177 g CO_2.

Ber. für $C_{19}H_{14}O$: C = 88,37 % H = 5,43 %

Gef.: C = 88,16 % H = 5,54 %

Wie ich bereits S. 14 angegeben habe, kann das Karbinol auch auf unmittelbarem Wege aus dem Kohlenwasserstoff erhalten werden durch Oxydation desselben mit Natriumbichromat und Eisessig: 1 Teil Phenylfluoren, 1 Teil Natriumbichromat und 5 Teile Eisessig wurden 3 Stunden lang am Rückflufskühler zum Sieden erhitzt, die Lösung sodann in Wasser gegossen, das Karbinol in Äther aufgenommen und nach dem Waschen, Trocknen und Verdampfen des Äthers durch Kristallisation aus Tetrachlorkohlenstoff gereinigt.

Azetat des Phenylfluorenol.



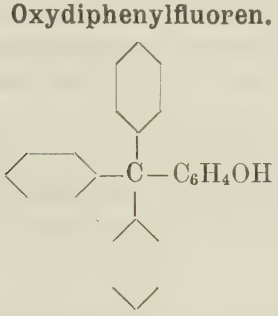
Bei dem soeben beschriebenen Verfahren der Überführung des Bromids in das Karbinol kann das Zwischenprodukt, das Azetat, auch isoliert werden, wenn man statt Natriumazetat frisch geschmolzenes Kaliumazetat anwendet. Selbstverständlich mufs dann das Ausfällen

der völlig erkalteten Lösung mit Eiswasser geschehen. Bequemer indes gelangt man dazu durch Azetylierung des Karbinols. Fügt man zu einer Lösung desselben in möglichst wenig Essigsäureanhydrid eine Spur konz. H_2SO_4, so kristallisiert das Azetat alsbald aus. Es kann durch Umkristallisieren aus wenig Eisessig oder viel Alkohol in farblosen, gedrungen-prismatischen, in Äther ziemlich schwer löslichen Kristallen vom Sm. 169—169,5°, erhalten werden. Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird es sehr leicht wieder verseift.

Analyse: 0,2047 g Substanz ergaben 0,0981 g H_2O und 0,6283 g CO_2.

Ber. für $C_{21}H_{16}O_2$: C = 84,00 % H = 5,33 %
Gef.: C = 83,71 % H = 5,32 %

Oxydiphenylfluoren.



13 g Phenylfluorenol + $^1/_2CCl_4$ = 10 g Karbinol und 5 g Phenol wurden in 100 ccm Eisessig gelöst; zu der völlig erkalteten Lösung liefs ich langsam 20 g konz. H_2SO_4 hinzutropfen. Das Gemenge wurde dann vier Tage lang ruhig stehen gelassen. Bereits am andern Tage hatte eine Kristallausscheidung, bestehend aus sehr feinen, kurzen, büschelförmig vereinigten Nädelchen, stattgefunden, die sich in der Folge noch reichlicher gestaltete. Da aber diese Kristalle durch Umkristallisieren schwer zu reinigen sind, so ist es zweckmäfsig, sie nicht abzufiltrieren, vielmehr auf folgende Weise über die Natriumverbindung des Oxydiphenylfluoren weiter zu verarbeiten.

Das Reaktionsgemenge wird mit Wasser vollständig ausgefällt und die Ausscheidung in Äther aufgenommen. Sodann wird die ätherische Lösung in einem Kolben mit viel Natronlauge durchgeschüttelt, wobei sich die Natriumverbindung des Oxydiphenylfluorens in weifsen, fettig aussehenden unlöslichen Nadeln abscheidet, die nach kurzem Stehen an einer gutwirkenden Saugpumpe über Asbest abgesaugt werden. Die Zersetzung derselben gelingt auffallenderweise mit Salzsäure sehr schwierig. Selbst nach einstündigem Kochen der

getrockneten und feingepulverten Substanz mit 20 proz. Salzsäure war manchmal noch unzersetzte Natriumverbindung vorhanden. Sehr leicht dagegen ist das Phenol mit Eisessig freizumachen. Löst man die nur oberflächlich auf Ton getrocknete Natriumverbindung in sehr wenig heifsem Eisessig auf, so kristallisiert beim Erkalten das freie Oxydiphenylfluoren aus. Durch Umkristallisieren aus sehr wenig 96 proz. Alkohol erhält man es in kurzen, büschelförmig vereinigten, farblosen, kristallalkoholhaltigen Nädelchen, die rasch an der Luft zu einer kreideähnlichen Masse verwittern. Schmelzpunkt der durch Erhitzen bis zur Gewichtskonstanz auf 120° vollständig vom Kristallalkohol befreiten Substanz 189,5—190°. Frei von Kristallösungsmittel erhält man Oxydiphenylfluoren durch Kristallisieren aus sehr wenig Eisessig.

Die Kondensation erfolgt zwar in quantitativer Weise, doch erleidet man bei dem Reinigungsverfahren begreiflichermafsen einige Verluste, so dafs die Ausbeute an umkristallisiertem Material nur 50 bis höchstens 70 % der Theorie beträgt.

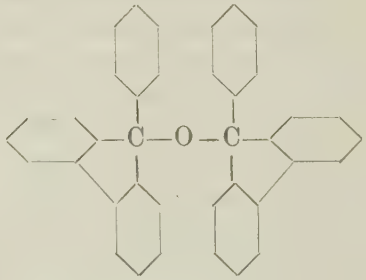
Analyse: 0,1978 g Substanz gaben 0,0967 g H_2O und 0,6512 g CO_2.

Ber. für $C_{25}H_{18}O$: C = 89,82 % H = 5,39 %

Gef.: C = 89,79 % H = 5,43 %

Oxydiphenylfluoren ist in allen üblichen organischen Lösungsmitteln mehr oder weniger leicht löslich. Gibt man zu seiner Lösung in möglichst wenig Essigsäureanhydrid einen Tropfen konz. H_2SO_4, so kristallisiert das Azetat $C_{19}H_{13}$--C_6H_4—O_2CCH_3 in äufserst feinen Nadeln aus, die durch Umkristallisieren aus wenig Eisessig oder viel Alkohol gereinigt werden können. Schmelzpunkt nach einmaligem Umkristallisieren 176°.

Diphenylfluorenäther.



Eine Lösung von Phenylfluorenol[1]) in Eisessig (1 : 10) wird tropfenweise mit einigen Kubikzentimeter konz. H_2SO_4 versetzt und

1) Dieselbe Reaktion geben die Halogenderivate, die Äther und das Azetat.

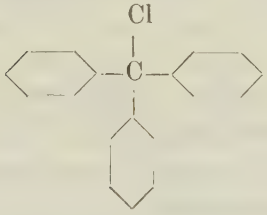
dann kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Sofort bei Zugabe der Schwefelsäure färbt sich die Lösung dunkelorange, beim Erwärmen aber verschwindet die Färbung wieder nahezu vollständig und es fällt der weifse, amorphe Diphenylfluorenäther aus, der nach dem Erkalten der Flüssigkeit über Asbest abgesaugt und mit Eisessig sorgfältig ausgewaschen wird. Zur Reinigung wird er am besten mehrmals in Chloroform gelöst, mit Alkohol ausgefällt und mit Äther gewaschen, wobei man darauf achte, dafs die Lösung in Chloroform nur eine mäfsige Konzentration besitze.

Diphenylfluorenäther löst sich in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Chloroform nur wenig und ist unlöslich in Alkohol und Eisessig. Beim Erhitzen beginnt er ab etwa 260° sich zu verfärben und zusammenzusintern, wird bei weiterer Steigerung der Temperatur braun, durchscheinend und halbweich und zersetzt sich dann ungefähr zwischen 320 und 360°, ohne dafs sich ein auch nur einigermafsen genauer Zersetzungspunkt angeben liefse.

Analysen: 1. 0,1515 g Substanz gaben 0,0683 g H_2O und 0,5090 g CO_2.
2. 0,1593 g Substanz gaben 0,0731 g H_2O und 0,5354 g CO_2.
3. 0,1828 g Substanz gaben 0,0844 g H_2O und 0,6122 g CO_2.

Ber. für $C_{38}H_{26}O$:	C = 91,57 %	H = 5,22 %	
Gef.:	1.	2.	3.
	C = 91,63 %	C = 91,66 %	C = 91,34 %
	H = 5,01 %	H = 5,10 %	H = 5,13 %

Phenylchlorfluoren.



In einer Lösung von Phenylfluorenol (1 Mol.) in Benzol wurde die berechnete Menge PCl_5 (1 Mol.) gegeben und schwach auf dem Wasserbad erwärmt. Nach kurzem trat eine lebhafte Salzsäureentwicklung ein. Um die Reaktion vollständig zu machen, wurde noch kurze Zeit zum Sieden erhitzt, sodann die erkaltete Lösung in Eiswasser gegossen, mehrmals damit sehr sorgfältig gewaschen und das Benzol

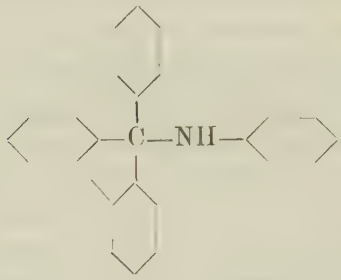
nach dem Trocknen abdestilliert. Der Rückstand erstarrte nach einigem Reiben mit dem Glasstab und Stehen im Vakuum zu einem Kristallblei, der auf Ton abgepreſst und mehrmals aus Gasolin umkristallisiert wurde. Sm. 78—79°.

Analyse: 0,1671 g Substanz gaben 0,0724 g H_2O und 0,5052 g CO_2.

Ber. für $C_{19}H_{13}Cl$: C = 82,46 % H = 4,70 %
Gef.: C = 82,45 % H = 4,81 %

Gegen Alkalilauge und Alkohole verhält sich Phenylchlorfluoren wie das Bromid; gegen Wasser und Sodalösung ist es nicht ganz, aber doch nahezu so beständig wie dieses.

Phenylamidophenylfluoren.



Phenylchlorfluoren (1 Mol.) wurde in Benzollösung mit überschüssigem (d. h. mehr als 2 Mol.) Anilin kurze Zeit gekocht. Alsbald schied sich eine reichliche Menge von salzsaurem Anilin ab. Hierauf wurde mit Wasserdämpfen das Benzol und der Überschuſs von Anilin abgetrieben und der beim Erkalten kristallinisch erstarrende Rückstand nach dem Abpressen auf Ton einmal aus viel Ligroin und einmal aus viel Alkohol umkristallisiert. Sm. 175°.

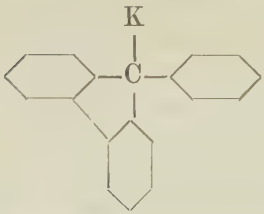
Analyse: 0,2158 g Substanz gaben 8,6 ccm N bei 14,5° und 710 mm Druck. Red. fakt. 1,0755.

0,1632 g Substanz ergaben 0,0862 g H_2O und 0,5388 g CO_2.

Ber. für $C_{25}H_{19}N$: C = 90,09 % H = 5,71 % N = 4,20 %
Gef.: C = 90,04 % H = 5,87 % N = 4,29 %

Leitet man in die ätherische Lösung des Anilids gasförmige Salzsäure ein, so scheidet sich das in Alkohol lösliche, in Wasser dagegen nahezu unlösliche Chlorhydrat ab.

Phenylfluorenkalium.

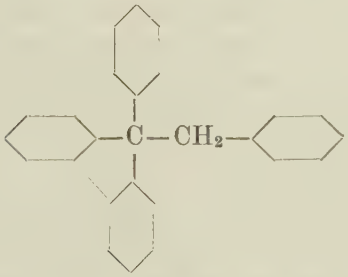


Es wurde erhalten durch Zusammenschmelzen von Phenylfluoren mit überschüssigem Ätzkali in einem Silbertiegel unter beständigem Umrühren. Mit den sich entwickelnden Wasserdämpfen verflüchtigt sich ein Teil des Kohlenwasserstoffs. Die Schmelze schichtet sich beim Erkalten und das oben befindliche leuchtend rote Phenylfluorenkalium kann von dem farblosen Ätzkali leicht mechanisch getrennt werden.

Phenylfluorenkalium zieht an der Luft ziemlich lebhaft Wasser an und zerfällt besonders rasch beim Erhitzen der gepulverten Substanz mit Wasser oder Alkohol wieder in Phenylfluoren und Ätzkali.

Über die Einwirkung von Benzoylchlorid siehe S. 23.

Benzylphenylfluoren.



Mit Benzylchlorid reagiert Phenylfluorenkalium sehr lebhaft; zur Gewinnung von Benzylphenylfluoren erwies es sich aber als zweckmäfsiger, nicht von dem fertigen Phenylfluorenkalium auszugehen, sondern auf dieses gleich bei seiner Entstehung Benzylchlorid einwirken zu lassen.

6 g Phenylfluoren wurden mit 4 g Benzylchlorid und 10 g gröblich zerstofsenem Ätzkali 6 Stunden lang im Einschmelzrohr allmählich bis auf 230° erhitzt. Das Rohr wurde sodann zerstofsen, was sich leidlich gut ausführen läfst, da das Glas durch das Ätzkali angegriffen ist, sein Inhalt nach Entfernung der gröfseren Glasscherben

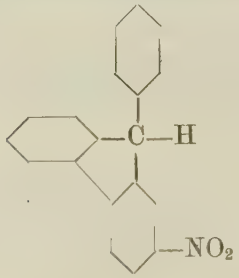
mit Salzsäure ausgekocht und zur Beseitigung des Benzylalkohol mit Wasserdämpfen behandelt. Der nach dem Erkalten halbfeste Rückstand wurde auf Ton getrocknet. Zum Umkristallisieren eignen sich Eisessig und Ligroin, weniger Alkohol, da Benzylphenylfluoren darin auch in der Hitze ziemlich schwer löslich ist. Gedrungen-prismatische Kristalle, die bei 136—137° schmelzen.

Analyse: 0,2146 g Substanz gaben 0,1183 g H_2O und 0,7382 g CO_2.

Ber. für $C_{26}H_{20}$: C = 93,98 % H = 6,02 %

Gef.: C = 93,81 % H = 6,12 %

Phenyl-2-Nitrofluoren.



Phenylfluoren[1]) wird in Portionen zu 15 g in je 150 ccm Eisessig gelöst und die Lösung sodann unter lebhaftem Umschütteln rasch abgekühlt, wobei sich der Kohlenwasserstoff aufserordentlich fein verteilt wieder ausscheidet. Dazu läfst man unter guter Kühlung mit Eiswasser und unter fortwährendem Umschütteln 25 ccm rauchende Salpetersäure (sp. G. 1,52) zutropfen. Nach einviertelstündigem Stehen gibt man in derselben Weise weitere 25 ccm rauchende Salpetersäure zu, ebenso noch ein drittes Mal. Der Kohlenwasserstoff geht dabei allmählich mit gelbroter Farbe in Lösung, und nach etwa einstündigem Stehen hat sich ein Teil des Nitroderivats in kleinen Kristallen abgeschieden; dieselben werden abfiltriert, mit Eisessig sorgfältig gewaschen, auf Ton getrocknet und zusammen mit dem aus dem Filtrat gewonnenen Anteil umkristallisiert. Das Filtrat wird in Eiswasser gegossen, wobei sich das gelöst gebliebene Nitroprodukt in voluminösen gelben Flocken abscheidet, die abfiltriert und — so gut eben

1) Man verwende hiezu nur triphenylmethanfreies Material, da man sonst ein Gemenge von Phenylnitrofluoren mit p-Nitrotriphenylmethan erhält; beide Körper lassen sich übrigens durch fraktionierte Kristallisation aus Ligroin gut, wenn auch mit einigen Verlusten trennen. Die zuerst erscheinenden igelartigen, gelben Kristallaggregate des Phenylnitrofluoren sind von den prismatischen farblosen Kristallen des Nitrotriphenylmethan leicht zu unterscheiden.

möglich — mit Wasser ausgewaschen werden. Das so erhaltene Produkt wird mit Äther durchgeschüttelt, wobei alle bei der Reaktion entstandenen Schmieren, allerdings auch ein Teil des Nitrokörpers, in Lösung gehen. Der ätherische Auszug wird sodann von dem Ungelösten (ohne Anwendung der Saugpumpe) abfiltriert, dieses mit Äther gewaschen und nach dem Trocknen auf Ton zusammen mit dem zuerst erhaltenen Anteil aus wenig Eisessig umkristallisiert. Auch aus dem mit Wasser (nicht Alkalien!) gewaschenen und mit Glaubersalz getrockneten ätherischen Auszug läfst sich hie und da noch eine lohnenswerte Menge gewinnen: Der nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibende Rückstand wird in sehr wenig heifsem Eisessig gelöst, die filtrierte erkaltete Lösung geimpft und mehrere Tage stehen gelassen. Die während dieser Zeit ausgeschiedenen Kristalle sind wenig gut ausgebildet und bedürfen noch mehrmaligen Umkristallisierens. Ausbeute im ganzen 60—70 % der Theorie.

Phenylnitrofluoren kristallisiert aus Eisessig in gelben, annähernd rautenförmigen Kristallen oder in flimmernden Blättchen, aus Ligroin in konzentrisch angeordneten Kristallaggregaten. Sm. 135°. In Alkohol und Äther ist es namentlich in reinem Zustand ziemlich schwer löslich und gibt mit alkoholischem Kali eine unbeständige, intensiv grüne, mit alkoholischem Ammoniak eine tiefblaue, offenbar von der vorübergehenden Bildung eines nitrosauren Salzes[1]) herrührende Färbung.

Analyse: 0,1973 g Substanz gaben 9,2 ccm N bei 18,5° und 717 mm Druck. Red. fakt. 1,0857.

0,2036 g Substanz gaben 0,0845 g H_2O und 0,5916 g CO_2.

Ber. für $C_{19}H_{13}O_2N$: C = 79,44 % H = 4,53 % N = 4,88 %

Gef.: C = 79,25 % H = 4,61 % N = 5,06 %

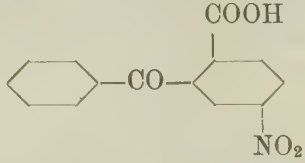
Bei der Reduktion mit rauchender alkoholischer Salzsäure (10 Teile) und Zinn (1 Teil) liefert der Nitrokohlenwasserstoff (1 Teil) Phenylaminofluoren: Es wurde $1^1/_2$—2 Stunden gelinde auf dem Wasserbad am Rückflufskühler gekocht, und die heifse Lösung sodann in Wasser gegossen, wobei sich das Zinndoppelsalz der salzsauren Base in nadeligen Kristallen ausschied, aus deren alkoholischer Lösung durch Natronlauge die Base in Form von Nadeln ausgefällt wurde; sie kann aus Alkohol umkristallisiert werden. Aus ihrer alkoholischen Lösung wird durch verdünnte Salzsäure das in Wasser sehr schwer lösliche Chlorhydrat ausgefällt, das durch Umkristallisieren aus wenig 96 proz. Alkohol in ungemein feinen, langen, federflaumförmigen Nadeln erhalten wurde. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid liefert die Base eine Azetylverbindung. Durch Eisenchlorid, ebenso durch Bleisuperoxyd und Eisessig, wird sie bereits in der Kälte angegriffen: Aus der sich sofort grün färbenden Lösung fällt alsbald ein blauschwarzer amorpher,

1) Über dessen vermutliche Struktur siehe S. 18—20.

in Chloroform mit dunkelgrüner Farbe löslicher Körper aus, der im übrigen sehr unerquickliche Eigenschaften zu besitzen scheint.

Damit, dafs die Synthese von Phenylaminofluorenol aus Aminofluorenon und Brombenzol mifsglückte (siehe S. 16—17), verlor Phenylaminofluoren jegliches Interesse für mich; es wurde daher auf eine eingehendere Charakterisierung desselben verzichtet und die Untersuchung darüber abgebrochen.

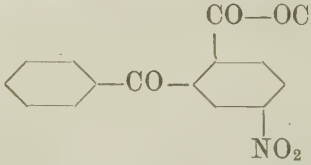
o-Benzoyl-p-nitrobenzoesäure.



In eine Lösung von 10 g Phenylnitrofluoren in 60 ccm Eisessig trägt man — anfangs vorsichtig und in kleinen Portionen wegen der eintretenden lebhaften Kohlensäureentwicklung — unter Kühlung mit Wasser ein Gemenge von 80 g Kaliumbichromat (in 180 ccm Wasser gelöst) und 120 g konz. Schwefelsäure ein und kocht dann sieben Stunden am Rückflufskühler. Hierauf wird das Reaktionsprodukt in etwa das gleiche Volumen Wasser gegossen, und die ausgeschiedene Säure nach dem völligen Erkalten abfiltriert und mit Wasser möglichst gut ausgewaschen. Zur Reinigung wird die Rohsäure unter Zusatz von etwas Tierkohle mit stark verdünnter Natronlauge oder Natriumkarbonatlösung ausgekocht, und die filtrierte Lösung noch warm mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Dabei scheidet sich die Säure in Form kleiner Öltröpfchen aus, die beim Erhitzen ziemlich rasch zu feinen, nadeligen, schwach gelblich gefärbten Kristallen erstarren. Ausbeute 65—75 % der Theorie.

Zur weiteren Reinigung kann die Säure aus Benzol oder sehr viel Wasser umkristallisiert werden. Sie ist in Chloroform, Alkohol, Eisessig und Azeton sehr leicht löslich, weniger in Äther, löst sich dagegen schwer in Benzol und sehr schwer in Wasser. Sm. 161,5 bis 162°. Für die Analyse wurde der Methylester dargestellt.

Methylester der o-Benzoyl-p-nitrobenzoesäure.



5 g Nitrobenzoylbenzoesäure wurden in 25 g Methylalkohol gelöst, in diese Lösung unter Kühlung mit Eiswasser bis zur Sättigung

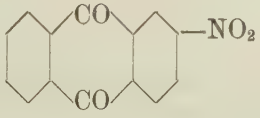
trockene, gasförmige Salzsäure eingeleitet, und dann gut verkorkt. Die nach 24stündigem Stehen abgeschiedenen Kristalle wurden abfiltriert und durch Umkristallisieren einmal aus heifsem Methylalkohol und einmal aus Äther (durch teilweises Verdunsten des Äthers im Vakuum) gereinigt. Die ganz schwach gelblich gefärbten Prismen sind leicht löslich in Cloroform, nur mäfsig dagegen in Methylalkohol und Äther. Sm. 104,5°.

Analyse: 0,2160 g Substanz gaben 9,6 ccm N bei 10,5° und 715 mm Druck. Red. fakt. 1,1234.

0,2088 g Substanz gaben 0,0714 g H_2O und 0,4856 g CO_2.

Ber. für $C_{14}H_{11}O_5N$: C = 63,16 % H = 3,86 % N = 4,91 %
Gef.: C = 63,43 % H = 3,80 % N = 4,99 %

2-Nitroantrachinon.



3 g Nitrobenzoylbenzoesäure wurden in 10 ccm konz. H_2SO_4 gelöst, eine Stunde in einem siedenden Wasserbad erhitzt und sodann die Lösung in Wasser gegossen. Die nach dem Erkalten erstarrte Fällung wurde möglichst fein zerkleinert und zur Entfernung noch unveränderter Säure mit Natriumkarbonatlösung ausgekocht. Das Ungelöste wurde nach dem Trocknen aus Alkohol in gelben, flimmernden Schüppchen, aus Ligroin in moosartig verwachsenen Nädelchen erhalten, die bei 179,5—180° schmolzen.

Analyse: 0,2259 g Substanz gaben 10,8 ccm N bei 5° und 716,5 mm Druck. Red. fakt. 1,1528.

0,2138 g Substanz gaben 0,0537 g H_2O und 0,5189 g CO_2.

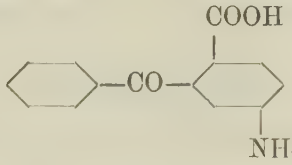
Ber. für $C_{14}H_7O_4N$: C = 66,40 % H = 2,77 % N = 5,53 %
Gef.: C = 66,19 % H = 2,79 % N = 5,51 %

2-Nitroantrachinon löst sich leicht in Chloroform und Azeton, weniger in Eisessig und ist sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin. Beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 auf höhere Temperatur gibt es — ebenso verhält sich Nitrobenzoylbenzoesäure — eine rötliche Farbbase, die sich in heifsen Alkalien mit intensiv rotvioletter Farbe löst.

Die Reduktion von 2-Nitroantrachinon zu 2-Amidoantrachinon geschah durch Kochen der möglichst feingepulverten Substanz mit

überschüssiger alkalischer Zinnchlorürlösung. Das nach dem Erkalten abfiltrierte und mit Wasser ausgewaschene Reaktionsprodukt wurde zur Trennung unveränderten Nitrokörpers von der Base mit konz. Salzsäure ausgekocht, und die farblose Lösung von dem Ungelösten durch Asbest in viel kaltes Wasser filtriert. Dabei schied sich das 2-Amidoantrachinon in voluminösen, rötlich gelben Flocken wieder aus, die aus Eisessig umkristallisiert den Schmelzpunkt 302° zeigten. Zur weiteren Identifizierung wurde die Base in der von Liebermann und Bollert[1]) angegebenen Weise in 2-Oxyantrachinon übergeführt.

o-Benzoyl-p-amidobenzoesäure.



Die Reduktion von Nitrobenzoylbenzoesäure zur Amidosäure geschieht am besten mit Eisenvitriol und Ammoniak: Eine Lösung von 7 Teilen Ferrosulfat wird heifs mit überschüssigem Ammoniak ausgefällt und dazu 1 Teil Nitrobenzoylbenzoesäure in Ammoniak gelöst hinzugegeben. Nahezu momentan färbt sich das Ferrohydroxyd braun. Man erhitzt noch 10 Minuten unter Zusatz von etwas Tierkohle und saugt dann die Lösung von dem Ferrihydroxyd heifs ab; dieses wird nochmals mit Wasser ausgekocht. Nachdem die vereinigten Filtrate so lange erhitzt worden sind, bis alles überschüssige Ammoniak entwichen ist, wird die Amidosäure durch Kalialaun in Freiheit gesetzt und die siedende Lösung von dem Aluminiumhydroxyd abfiltriert. Beim Erkalten scheidet sich die Säure in Nadeln ab, die durch weiteres Umkristallisieren aus Wasser nahezu farblos erhalten werden können. Da sie in Wasser ziemlich schwer löslich ist, so ist es notwendig, viel Wasser anzuwenden und das Aluminiumhydroxyd daraufhin zu prüfen, ob es nicht noch Säure beigemengt enthält, und eventuell nochmals mit Wasser auszukochen. Aufser Kalialaun ist zur Abscheidung aus der ammoniakalischen Lösung auch salzsaures Hydroxylamin brauchbar. Ausbeute bis zu 60% der Theorie.

Die Säure schmilzt unter Zersetzung bei 195°. Aus Alkohol, worin sie nur mäfsig löslich ist, erhält man sie in goldgelben, an der Luft langsam verwitternden Prismen, welche 1 Mol. Kristallalkohol

1) B. 15, 229 (1882). — A. 212, 62 (1882).

enthalten. Diese wurden nach kurzem Trocknen im Vakuum zur Analyse verwendet.

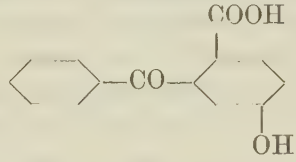
0,1999 g Substanz gaben 8,7 ccm N bei 10° und 726 mm Druck. Red. fakt. 1,143.

0,1810 g Substanz gaben 0,0986 g H_2O und 0,4457 g CO_2.

Ber. für $C_{14}H_{11}O_3N + C_2H_6O$: C = 66,90 % H = 5,92 % N = 4,88 %

Gef.: C = 67,16 % H = 6,05 % N = 4,97 %

o-Benzoyl-p-oxybenzoesäure.



Die Amidosäure wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst, in der Kälte mit der berechneten Menge Natriumnitrit in der üblichen Weise diazotiert, und die Diazolösung so lange auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Stickstoffentwicklung beendet war. Nachdem heifs von einer geringen Menge abgeschiedenen Harzes abfiltriert worden war, schied sich beim Erkalten die Oxysäure in flimmernden Blättchen aus. Ausbeute 90 % der Theorie.

Die so erhaltene Säure ist aber durch Verunreinigungen noch ziemlich stark gefärbt. Zur Reinigung wurde ihre Lösung in wässeriger Soda mit Tierkohle gekocht und nach dem Filtrieren noch heifs mit verdünnter Schwefelsäure wieder ausgefällt. Durch mehrmaliges Wiederholen dieser Operation wurde die Säure in schneeichten, stark flimmernden Kristallblättchen erhalten, die unter Zersetzung bei etwa 220—222° schmolzen. Der Schmelzpunkt ist ganz unscharf und kann je nach der Art des Erhitzens leicht höher oder tiefer gefunden werden. Es ist auffallend, dafs sich auch die gereinigte Säure in Alkalien immer wieder mit gelber Farbe löste, obwohl die Analyse ein mit der Theorie gut übereinstimmendes Resultat ergab. Diese Färbung konnte durch Kochen mit Tierkohle nicht beseitigt werden, verschwand auch nicht, nachdem die Säure mit etwas Zinnchlorür und Salzsäure erhitzt worden war; sie scheint demnach der Säure eigentümlich zu sein oder von so minimalen Verunreinigungen herzurühren, dafs dieselben auf die Analyse keinen merklichen Einfluss haben.

Analyse: 0,1841 g Substanz ergaben 0,0700 g H_2O und 0,4683 g CO_2.

Ber. für $C_{14}H_{10}O_4$: C = 69,42 % H = 4,13 %

Gef.: C = 69,37 % H = 4,22 %

Oxybenzoylbenzoesäure löst sich leicht in Alkohol und Äther, sehr schwer dagegen in Wasser und ist unlöslich in Benzol und Chloroform. Durch Kaliumpermanganat wird sie bereits in der Kälte zu Benzoesäure (Mischprobe!) oxydiert.

Die Spaltung in Benzoesäure und p-Oxybenzoesäure wurde durch Schmelzen mit Ätznatron[1]) ausgeführt. Die Schmelze wurde sodann in Wasser gelöst, nach dem Ansäuern mit Wasserdämpfen behandelt, und die im Destillat enthaltene Benzoesäure durch eine Mischprobe identifiziert. Die nicht flüchtige p-Oxybenzoesäure wurde in Äther aufgenommen, nach dem Verdampfen desselben aus Wasser umkristallisiert und gleichfalls durch Schmelzpunkt und Mischprobe erkannt. Überdies wurde sie noch durch Erwärmen in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat in Anissäure vom Sm. 184° übergeführt.

Trinitrophenylfluoren.

$C_{19}H_{11}(NO_2)_3$[2]).

Zur Nitrierung wurde verwendet ein Gemenge gleicher Teile von rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1,52) und gewöhnlicher Salpetersäure (spez. Gew. 1,48). In einen grofsen Überschufs davon wurde der Kohlenwasserstoff in kleinen Portionen unter Kühlung eingetragen. Die nach einigem Stehen erhaltene rotgelbe Lösung wurde durch Eingiefsen in Eiswasser ausgefällt, wobei sich das Nitrierungsprodukt in voluminösen gelben Flocken abschied, die nach dem Filtrieren und oberflächlichen Trocknen auf Ton mehrmals mit Eisessig ausgekocht wurden. Dabei wurde allmählich das ungelöst Zurückbleibende kristallinisch und ging beim Fortsetzen des Auskochens nach und nach in Lösung. Aus den letzten Auszügen schied sich nach längerem Stehen das Trinitrophenylfluoren in schlecht ausgebildeten, noch ziemlich verunreinigten kleinen Kristallen aus. Diese wurden sehr fein gepulvert, mit Chloroform ausgekocht und hierauf aus sehr viel Eisessig umkristallisiert. Der Körper geht dabei sehr schwer in Lösung, scheidet sich aus derselben aber auch nur sehr langsam wieder ab; man lasse deshalb mindestens 24 Stunden auskristallisieren: Goldgelbe Kristalle, die ganz unscharf bei etwa 230° unter lebhafter Zersetzung schmelzen und sehr schwer löslich in allen Lösungsmitteln mit Aus-

---

1) Besser als Ätzkali, weil p-Oxybenzoesäure beim Schmelzen mit Ätzkali leicht in Phenol und Kohlensäure zerfällt, während sie mit Ätznatron bis auf 355° ohne Zersetzung erhitzt werden kann (Barth und Schreder, B. 12, 1257 [1879]).

2) Über die vermutliche Konstitution siehe S. 18.

nahme von Azeton sind. Sie geben mit alkoholischem Ammoniak eine dunkelblaue, mit alkoholischem Kali eine dunkelblaugrüne Färbung, welche auch — allerdings viel weniger intensiv — beim Lösen des Körpers in Azeton auftritt. Diese rührt wohl daher, dafs das käufliche Azeton durch Spuren von Alkali verunreinigt ist. Die Ausbeute ist ganz hervorragend schlecht.

Analyse: 0,1917 g Substanz gaben 19,4 ccm N bei 18,5° und 719 mm Druck. Red. fakt. 1,0888.

Ber. für $C_{19}H_{11}O_6N_3$: N = 11,14 %
Gef.: N = 11,02 %

Tetranitrophenylfluoren.

$C_{19}H_{10}(NO_2)_4$.

3 g Kohlenwasserstoff wurden unter Kühlung in 12 ccm rauchender Salpetersäure vom spez. Gew. 1,52 nach und nach eingetragen. Der Kohlenwasserstoff löst sich dabei sofort unter starker Erwärmung mit rotgelber Farbe auf. Nachdem alles eingetragen war, wurde ein Tropfen der Lösung durch Reiben mit einem Glasstab auf einem Uhrglas zum Kristallisieren gebracht, und die mit den so erhaltenen Kristallen geimpfte Lösung im Exsikkator über Natronkalk einige Stunden stehen gelassen, bis sie zu einem Kristallbrei erstarrt war. Dieser wurde über Asbest abgesaugt, sorgfältig mehrmals mit Eisessig und Alkohol gewaschen und aus sehr viel Eisessig umkristallisiert. Genaue Angaben über die Ausbeute zu machen bin ich nicht mehr in der Lage, doch ist dieselbe bedeutend besser als beim Trinitrophenylfluoren. In der abfiltrierten Salpetersäure wird durch Zugabe von Eisessig eine zweite Kristallisation verursacht, die nicht untersucht wurde. Möglicherweise besteht sie neben Tetranitrophenylfluoren auch aus dem Trinitroderivat oder nur aus diesem.

Tetranitrophenylfluoren schmilzt ungenau unter Zersetzung bei etwa 235°. Der Zersetzungspunkt kann leicht höher, eventuell auch niedriger gefunden werden. Mit alkoholischem Ammoniak gibt es eine dunkelviolette, mit alkoholischem Kali eine ebensolche, aber mehr ins Blaue spielende Färbung.

Analysen: 1. 0,1859 g Substanz gaben 21,6 ccm N bei 12° und 723 mm Druck. Red. fakt. 1,1284.
2. 0,1935 g Substanz gaben 22,4 ccm N bei 9° und 717 mm Druck. Red. fakt. 1,1339.

Ber. für $C_{19}H_{10}O_8N_4$:	Gef.: 1.	2.
N = 13,27 %	N = 13,11 %	N = 13,13 %

Anhang:

Über die Kondensation von Benzaldehyd und Toluol mittels konzentrierter Schwefelsäure.

In der ersten Hälfte der siebziger Jahre haben v. Baeyer und seine Schüler als die ersten Aldehyde mit aromatischen Kohlenwasserstoffen kondensiert.[1]) Angeregt durch deren Arbeiten hat Griepentrog[2]) durch Kondensation von Benzaldehyd und Benzol mittels Chlorzink Triphenylmethan erhalten. Die Kondensation von Benzaldehyd mit Toluol dagegen lieferte ihm ein nicht kristallisierbares Öl, dessen Analyse allerdings auf die Formel $C_{21}H_{20}$ annähernd stimmende Zahlen ergab. Da aber alle Versuche, daraus einen kristallisierten Körper zu erhalten, mifslangen, so nahm Griepentrog an, dafs hier ein Gemenge isomerer Kohlenwasserstoffe vorliege. Später hat dann Tschacher[3]) aus m-Nitrobenzaldehyd und Benzol bezw. Toluol und aus p-Nitrobenzaldehyd und Benzol unter Anwendung von konz. H_2SO_4 als Kondensationsmittel m- und p-Nitrotriphenylmethan bezw. m-Nitroditolylphenylmethan erhalten.

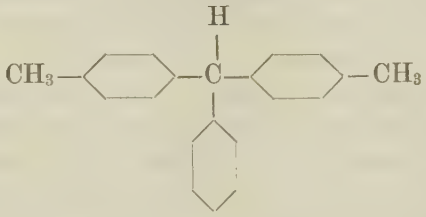
Auf Veranlassung von Herrn Geheimrat v. Baeyer habe ich die Versuche, Benzaldehyd mit Benzol und Toluol — und zwar unter der Einwirkung konz. H_2SO_4 — zu kondensieren, erneuert. Dabei mufste ich zunächst konstatieren, dafs Benzol und Benzaldehyd überhaupt nicht in Reaktion treten. Es ist dies demnach nur der Fall entweder bei der Anwendung eines sehr energisch wirkenden Kondensationsmittels, wie Chlorzink, oder wenn der Karbonylgruppe des Benzaldehyd durch die Einführung einer Nitrogruppe eine erhöhte Reaktionsfähigkeit erteilt worden ist, wie beim m- und p-Nitrobenzaldehyd.

Dagegen lieferten Benzaldehyd, Toluol und konz. H_2SO_4 wohl ein Kondensationsprodukt. Durch die Methylgruppe im Toluol ist offenbar das p-Wasserstoffatom so erheblich gelockert, dafs auch ein schwächeres Kondensationsmittel bereits die Reaktion veranlassen kann. Nach

1) B. 7, 1180 u. f. (1874).
2) A. 242, 329 u. f. (1887).
3) B. 21, 188 u. 189 (1888). — B. 23, 1622 (1890).

vielen vergeblichen Versuchen gelang es mir auch, das Reaktionsprodukt zu kristallisieren. Die Analyse des erhaltenen Körpers stimmte mit der Formel $C_{21}H_{20}$ überein. Um nun die Konstitution des Kohlenwasserstoffs zu ermitteln, wurde nach der Methode von Grignard p-Bromtoluol und Benzoesäuremethylester mit Hilfe von Magnesium kondensiert und das so erhaltene p-Ditolylphenylkarbinol mit Eisessig und Zinkstaub reduziert. Der dabei resultierende Kohlenwasserstoff erwies sich identisch mit dem Kondensationsprodukt von Benzaldehyd und Toluol.

p-Ditolylphenylmethan.



Man läfst 30 g Benzaldehyd, 60 g Toluol und 40 g konz. H_2SO_4 3—4 Tage unter zeitweisem Schütteln, am besten auf der Schüttelmaschine, aufeinander wirken. Die Kondensation erfolgt nur langsam und — wenigstens in der angegebenen Zeit — keineswegs quantitativ. Nun wird das überschüssige Toluol und der unverbrauchte Benzaldehyd mit Wasserdampf abgetrieben; man destilliere dabei aber nicht länger, als noch Benzaldehyd übergeht, weil p-Ditolylphenylmethan auch mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Der schmutzigbraune fluoreszierende Rückstand wird hierauf in Äther aufgenommen und nach dem Abdestillieren des Äthers mit überhitztem Wasserdampf behandelt, wobei man den das Rohprodukt enthaltenden Kolben in ein Ölbad bringe, dessen Temperatur auf annähernd 150° gehalten wird. Dabei geht der Kohlenwasserstoff langsam als schwach gelbliches Öl über, das nach dem Sättigen des Destillates mit Kochsalz in Äther gesammelt und nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers der Destillation im Vakuum unterworfen wird. Auf diese Weise erhält man den Kohlenwasserstoff als nahezu farblosen, verhältnismäfsig leichtflüssigen Syrup, der auf das Impfen hin im Laufe von ein paar Tagen zu einem Kristallbrei erstarrt; dieser wird auf Ton abgepreſst und aus Methylalkohol, wie unten angegeben, umkristallisiert.

Impfkristalle zu erhalten ist nicht leicht und erfordert vor allem Geduld. Am zweckmäfsigsten ist es, eine Kleinigkeit des möglichst

gereinigten Kohlenwasserstoffs in Eisessig zu lösen und mit konz. H_2SO_4 wieder auszufällen; dabei scheidet er sich in Form von Öltröpfchen ab, die bei ruhigem Stehen manchmal schon über Nacht zu Nadeln erstarren. Meine ersten Impfkristalle erhielt ich durch Zufall bei einem ganz unvollkommenen Reagierglasversuch, die Kondensation mit Chlorzink auszuführen.

Das Umkristallisieren des Kohlenwasserstoffs mufs mit einiger Vorsicht geschehen, da er sich aus der methylalkoholischen Lösung leicht wieder ölig abscheidet. Man wähle vor allem die Konzentration der Lösung so, dafs sie sich bei ruhigem Stehen gut auf 45° abkühlen kann, ohne dafs eine Ausscheidung eintritt. Sodann impfe man, wobei man es aber möglichst vermeide, die Lösung zu erschüttern, und lasse hierauf, ohne die Kristallisation durch Schütteln oder Abkühlen befördern zu wollen, ganz langsam auskristallisieren. Starkes Abkühlen der Lösung empfiehlt sich erst, wenn sich bereits eine beträchtliche Menge von Kristallen abgeschieden hat.

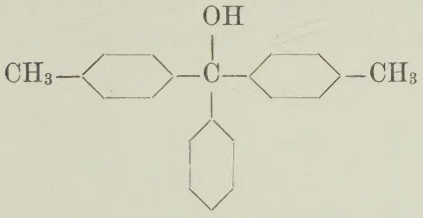
p-Ditolylphenylmethan ist in allen üblichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Methylalkohol (und Alkohol) sehr leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 54—54,5°.

Analyse: 0,1679 g Substanz gaben 0,1120 g H_2O und 0,5688 g CO_2.

Ber. für $C_{21}H_{20}$: C = 92,65 % H = 7,35 %

Gef.: C = 92,39 % H = 7,41 %

p-Ditolylphenylkarbinol.



Zu einer Lösung von Magnesium ($2^1/_4$ Atome) in p-Bromtoluol ($2^1/_2$ Mol.) und über Na getrockneten Äther I läfst man Benzoesäuremethylester (1 Mol.), mit trockenem Äther verdünnt, hinzutropfen. Die Doppelverbindung scheidet sich in amorphem Zustand aus. Dieselbe wird mit Eiswasser zersetzt, das Magnesiumhydroxyd durch Zusatz von Essigsäure in Lösung gebracht und dann zur Entfernung des Äthers, des überschüssigen p-Bromtoluol und des durch eine Nebenreaktion entstandenen Ditolyls Wasserdampf eingeleitet. Der Rückstand wird wieder in Äther aufgenommen und nach dem Waschen

mit Sodalösung, Trocknen und Verdampfen des Äthers durch Reiben mit einem Glasstab eventuell unter Zugabe von einigen Tropfen Ligroin zum Kristallisieren angeregt. Nach etlichen Stunden ist die Masse fest geworden und wird nun aus sehr wenig Ligroin umkristallisiert. Da p-Ditolylphenylkarbinol auch in Ligroin ziemlich leicht löslich ist — gröfser noch ist seine Löslichkeit in den übrigen üblichen organischen Lösungsmitteln —, empfiehlt es sich, um allzu grofse Verluste zu vermeiden, die Lösung mit einer Kältemischung stark abzukühlen. Die durch zweimaliges Umkristallisieren gereinigten, vollkommen farblosen Kristalle begannen bei 75° zu sintern und schmolzen zwischen 76,5 und 77,5°.

Mit konz. H_2SO_4 gibt Ditolylphenylkarbinol in Eisessiglösung eine gelbgrüne Färbung.

Analyse: 0,1517 g Substanz gaben 0,0967 g H_2O und 0,4852 g CO_2.

Ber. für $C_{21}H_{20}O$: C = 87,50 % H = 6,94 %

Gef.: C = 87,23 % H = 7,08 %

Um das Karbinol zum Kohlenwasserstoff zu reduzieren, wurde es mit Eisessig und etwa 1 Teil Zinkstaub so lange erhitzt, bis die anfänglich verfärbte Lösung wieder farblos geworden war. Nach dem Filtrieren wurde die Lösung mit Wasser ausgefällt, der ausgeschiedene Kohlenwasserstoff in Äther aufgenommen, der Äther nach dem Waschen und Trocknen verdampft nnd der Rückstand im Vakuum destilliert. Das Destillat kristallisierte beim Impfen mit den aus Benzaldehyd und Toluol gewonnenen Kristallen. Die Idendität beider Kohlenwasserstoffe wurde nach der weiteren Reinigung durch Umkristallisieren aus Methylalkohol durch eine Mischprobe nachgewiesen.